



1754

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Masahide Shima et al.  
Serial No. : 09/654,674  
Filed : September 5, 2000  
Title : CERAMIC ARTICLE, CARRIER FOR CATALYST, METHODS FOR PRODUCTION THEREOF, CATALYST FOR PRODUCING ETHYLENE OXIDE USING THE CARRIER, AND METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE OXIDE

Art Unit : Unknown  
Examiner : Unknown

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

RECEIVED  
DEC 15 2000  
12-6-00  
MAIL ROOM

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS UNDER 35 USC § 119**

Applicants hereby confirm their his claim of priority under 35 USC § 119 from Japan  
Application No. 11-332588 filed November 24, 1999 and Japan Application No. 11-251883 filed September 6, 1999.

Certified copies of each application from which priority is claimed are submitted herewith. Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: 12-6-00

Y. Rocky Tsao  
Y. Rocky Tsao  
Reg. No. 34,053

Fish & Richardson P.C.  
225 Franklin Street  
Boston, MA 02110-2804  
Telephone: (617) 542-5070  
Facsimile: (617) 542-8906  
20164415.doc

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL

I hereby certify under 37 CFR §1.8(a) that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail with sufficient postage on the date indicated below and is addressed to the Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

December 7, 2000  
Date of Deposit

Diane M. Saturno  
Signature

Diane M. Saturno  
Typed or Printed Name of Person Signing Certificate



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月 6日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第251883号

出願人

Applicant(s):

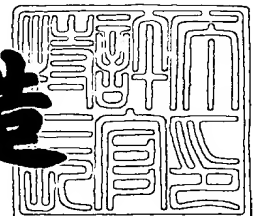
株式会社日本触媒

RECEIVED  
DEC 15 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

2000年10月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3082367

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0006829

【提出日】 平成11年 9月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/18

【発明の名称】 新規セラミック体及びその製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 - 1 株式会社日本触媒内

    【氏名】 島 昌秀

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 - 1 株式会社日本触媒内

    【氏名】 高田 旬

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

    【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008291

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規セラミック体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム、ケイ素、及びチタンを含み、その合計量が酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ) 換算で少なくとも 99 重量%である、 $\text{pK}_a + 4.8$  指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミック体

【請求項 2】 アルミニウム化合物、ケイ素化合物、及びチタン化合物を含む混合物を、 $1000^\circ\text{C}$  以上  $2000^\circ\text{C}$  以下で焼成することを特徴とする請求項 1 記載のセラミック体製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温で焼成された酸点を有する新規セラミック体及びその製造方法に関する。より詳しくは、 $1000^\circ\text{C}$  以上  $2000^\circ\text{C}$  以下で焼成されることにより強い酸点を発現するアルミニウム、ケイ素、及びチタンを含む新規なセラミック体及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルミニウムの酸化物であるアルミナや、ケイ素の酸化物であるシリカを基材とするセラミック体は熱的、機械的、電気的、かつ化学的に極めて優れた性質を持ち、その用途は枚挙に暇がないほどである。とくに高温下に安定で耐久性があり、機械的な強度を要求される触媒担体の用途のみならず、その表面の化学的性質に特異性を具有させることにより、それ自体が触媒として利用されたり、化学物質の吸着・脱離性を利用する分析、精製用材料さらには人口骨や人口歯など生体との親和性を求められるバイオセラミック体の分野など幅広い用途があり、従来から数多くの報告がある。

【0003】

例えば、特開昭 54-32408 号公報には、アルミナ、シリカ及びチタニアの合計含有量が 99 重量%以上であり、周期表の Va、VIa、VIIa、VIII、Ib、I

I b の各族の金属含有量が金属酸化物合計量として 0. 1 重量%未満であり、かつ  $pK_a$  が + 4. 8 のメチルレッドにより酸性色を呈しない非酸性充填剤について開示されている。

【0 0 0 4】

さらに特開昭 5 5 - 1 4 5 6 7 7 号公報には、上記非酸性充填剤を触媒担体として用い、これに銀及び必要に応じてさらにアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分を担持してなる銀触媒を使用することを特徴とする酸化エチレンの製造方法について開示されている。

【0 0 0 5】

一方、本出願人も、 $\alpha$ -アルミナの表面に非晶質シリカの被覆層を設けた酸化エチレン製造用触媒の担体（特開平 2 - 1 9 4 8 3 9 号公報）、および  $\alpha$ -アルミナの表面に非晶質シリカ-アルミナの被覆層を設けた酸化エチレン製造用触媒の担体（特開平 5 - 3 2 9 3 6 8 号公報）について開示している。しかしながら、これらの報文には、酸性を発現したアルミニウム、ケイ素およびチタン含有のセラミック体についての開示も示唆もなく、その取得方法についても何ら提案されていない。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

酸点を有する物質は、様々な酸化反応、還元反応、付加反応、分解反応に対して、触媒、あるいは触媒用の担体として用いられるが、いずれの場合も、高い熱安定性が要求され、それによる経済的効果は莫大である。

【0 0 0 7】

かくして、本発明の目的は、高温の熱処理を行うことにより、熱安定性の高い、酸点を有するセラミック体及びその製造方法を提供することにある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、アルミニウム、ケイ素、及びチタンを含有する混合物を 1 0 0 0 °C 以上 2 0 0 0 °C 以下の高温で熱処理した後でも、 $pK_a + 4$ . 8 指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミック体を得られることを

見出した。この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、高温耐熱性のアルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、その合計量が酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ) 換算で少なくとも 99 重量%である、 $\text{pKa} + 4.8$  指示薬のメチルレッドにより酸性色を呈するセラミック体である。

【0010】

また、本発明は、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、及びチタン化合物を含む混合物を成形し、 $1000^\circ\text{C}$  以上  $2000^\circ\text{C}$  以下で焼成することを特徴とする上記のセラミック体製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるアルミニウム化合物は、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、などが挙げられるが  $\alpha$ -アルミナが好適である。 $\alpha$ -アルミナそれ自体には特に制限はなく、一般に  $\alpha$ -アルミナとして用いられているものであればいずれも使用することができるが、特にその 1 kg 当りのアルカリ金属含量が 1 ~ 70 ミリモル (mmol) (本発明では  $1 \sim 70 \text{ mmol} / \text{kg}$  ( $\alpha$ -アルミナ粉体) と表示する) の範囲にあるものが好ましい。また、完成体中に 99.5 重量%より多くアルミナが存在すると酸点が発現しにくくなるため、アルミナ含量は完成体中 70.0 ~ 99.5 重量%、好ましくは 80.0 ~ 99.0 重量%、より好ましくは 90.0 ~ 98.5 重量%である。

【0012】

本発明で用いる  $\alpha$ -アルミナとしては、アルミナ結晶径 (平均一次粒子径) が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒子径 (平均二次粒子径) が  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、更に BET 比表面積が  $1 \sim 4 \text{ m}^2 / \text{g}$  であるものが好ましく、その上更に  $1700^\circ\text{C} - 2$  時間焼成による線収縮率が 12 ~ 20% のものが好適に用いられる。なお、「 $1700^\circ\text{C} - 2$  時間焼成による線収縮率」とは、 $\alpha$ -アルミナを  $\alpha$  結晶 (一次粒子) の大きさまで粉碎した試料を  $1 \text{ ton} / \text{cm}^2$  の圧力で成形し、この成形体を  $1700^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成したときの線収縮率を意味する。

## 【0013】

本発明のセラミック体は、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) の合計含有量が 99 重量%以上である上記記載のセラミック体であり、例えば、上記低アルカリ金属含量の  $\alpha$ -アルミナに、チタン化合物およびケイ素化合物を、通常一般に用いられる有機結合剤とともに加えて混合し、 $1000 \sim 2000^\circ\text{C}$  の範囲の温度で焼成して得られるものである。この焼成操作により  $\alpha$ -アルミナの外表面およびその気孔の内表面上に非晶質シリカーチタニアの被覆層が形成されているものと考えられる。

## 【0014】

本発明の特徴の一つは、このような非晶質シリカーチタニアの被覆層を  $\alpha$ -アルミナ面上に設ける点にあり、この被覆層に起因すると見られる強い酸点の発現である。酸強度は、昭和 41 年 4 月 26 日初版の産業図書株式会社発行の田部浩三、竹下常一、共著による「酸塩基触媒」161 頁以降に記載されている方法で簡便に測定できるが、本発明のセラミック体はアルミニウム、ケイ素およびチタンを含み、かつアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) としての、その合計含有量が 99 重量%以上の組成で、さらに  $\text{pK}_a + 4.8$  の指示薬メチルレッドを呈色する。さらには、その組成・調製条件を制御することにより、 $\text{pK}_a + 4.0$  の指示薬フェニルアゾナフチルアミン、 $\text{pK}_a + 3.3$  の指示薬  $p$ -ジメチルアミノアゾベンゼン、 $\text{pK}_a + 2.0$  の指示薬 2-アミノ-5-アゾトルエン、さらには  $\text{pK}_a - 3.0$  の指示薬ジシンナマルアセトン呈色するアルミナ-シリカーチタニア系セラミック体を調製することが可能であり、その酸強度、および酸量に応じた種々の用途が見込まれ、特に  $\text{pK}_a + 2.0$  や  $-3.0$  においても呈色する強い酸点を有するアルミナ-シリカーチタニア系セラミック体は、酸化エチレンの製造用触媒の担体として好適である。

## 【0015】

上記チタン化合物としては、後述のケイ素化合物とともに焼成することによりシリカーチタニアの非晶質層を形成し得るものであればいずれも使用することができる。その代表例としては、チタン水和物、チタン酸化物（アナターゼ、ルチルまたはアモルファス）などを挙げることができる。これらは単独でも、あるいは

は2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、合成品でも、あるいは天然物であってもよい。チタン化合物の形態についても特に制限はなく、粉体、ゾル、水溶液などの任意の形態で添加することができる。チタン化合物粉体の場合、1～300 nm、好ましくは1～20 nmの範囲の粒径を有するものが好適に用いられる。これらチタン化合物のなかでも、1～300 nm、好ましくは1～20 nmの粒径を有するコロイド状のチタニアが好適に用いられる。このコロイド状のチタニアはチタニアゾルとして用いるのが分散の容易さから好ましい。このチタニアゾルはチタン塩を加水分解する方法、チタン塩水溶液をアルカリで中和して一旦ゲルとした後、解膠する方法などによって得ることができる。

## 【0016】

上記ケイ素化合物としては、アルミニウム化合物およびチタン化合物とともに焼成することによりシリカ-チタニアの非晶質層を形成し得るものであればいずれも使用することができる。その代表例としては、シリカ、長石、粘土、窒化ケイ素、炭化ケイ素、シラン、ケイ酸塩などを挙げることができる。そのほか、シリカ-アルミナ、ムライトなどのアルミノケイ酸塩なども用いることができる。これらは単独でも、あるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、合成品でも、天然物でもよい。ケイ素化合物の形態についても特に制限はなく、粉体、ゾル、溶液などのいずれの形態で添加してもよい。これらケイ素化合物粉体の場合、1～300 nm、好ましくは1～20 nmの粒径を有するケイ素化合物が好適に用いられる。これらケイ素化合物のなかでも、1～300 nm、好ましくは1～20 nmの粒径を有するコロイド状のシリカが好適に用いられる。このコロイド状のシリカは水溶液として用いるのが分散の容易さから好ましい。コロイド状のシリカは、ケイ酸ソーダ水溶液を酸で中和して一旦ゲルとした後、解膠する方法、ケイ酸ソーダ水溶液をイオン交換により脱ソーダ化する方法によって得ることができる。

## 【0017】

上記有機結合剤としては、通常のセラミック体調製に一般に用いられている有機結合剤を用いることができる。その代表例としては、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシ



メチルセルロース、コーンスターチなどを挙げることができる。これらのうち、メチルセルロースおよびコーンスターチが焼成操作後の灰分が少ないので好適に用いられる。

【0018】

本発明の新規セラミック体中のケイ素含量は、当該セラミック体 1 kg 当り 0.01~2 mol である（本発明では 0.01~2 mol/kg（セラミック体）と表示する）。当該セラミック体中のケイ素含量は、好ましくは 0.1~1 mol/kg（セラミック体）、より好ましくは 0.2~0.5 mol/kg（セラミック体）である。

【0019】

チタン含量は、当該セラミック体 1 kg 当り 0.01~10 mol である（本発明では 0.01~10 mol/kg（セラミック体）と表示する）。当該セラミック体中のチタン含量は、好ましくは 0.1~5 mol/kg（セラミック体）、より好ましくは 0.2~2 mol/kg（セラミック体）である。

【0020】

当該セラミック体中のケイ素含量、チタン含量は蛍光 X 線分析による組成分析結果から算出することができる。

【0021】

本発明の新規セラミック体を調製する際の、アルミニウム化合物、ケイ素化合物およびチタン化合物の使用量については、当該セラミック体中のアルミニウム、ケイ素およびチタンの含量が上記範囲内となるように適宜決定すればよい。有機結合剤の使用量については特に制限はなく適宜最適量を選ぶことができる。

【0022】

本発明の新規セラミック体の調製方法は、特に限定されないが、一例を挙げればアルミニウム化合物、ケイ素化合物、チタン化合物、および有機結合剤を混合し、成形した後、1000~2000℃の温度で焼成すればよい。具体的には、例えば、 $\alpha$ -アルミナに、ケイ素化合物、チタン化合物、および有機結合剤を添加し、さらに必要に応じて水を加えてニーダなどの混練機を用いて十分に混合した後、押出成形、造粒、乾燥し、1000~2000℃、好ましくは 1200~

1700℃、より好ましくは1300～1600℃の温度で焼成する。上記押出成形は湿式でも乾式でもよいが、通常、湿式の押出成形を行う。また、上記乾燥は、通常、80～900℃の範囲の温度で行うが、省略してもよい。

【0023】

なお、有機結合剤とともに、桃、杏、クルミなどの殻、種子などを均一粒径に揃えたもの、あるいは粒子径が均一で焼成により消失する物質などを気孔形成剤として一緒に用いてもよい。

【0024】

本発明のセラミック体は、その化学的特性から好適には触媒や触媒担体として用いられる。触媒や触媒担体として用いられる場合、その形状には特に制限はなく、通常、球状、ペレット状、リング状などの粒状で用いられる。また、その大きさについては、その平均相当直径は、通常、3～20mmであり、好ましくは5～10mmである。

【0025】

【発明の効果】

本発明のセラミック体は、熱安定性の高い酸点を有するセラミック体であり、様々な酸化反応、還元反応、付加反応、分解反応に対して、触媒、あるいは触媒用の担体として用いられ、高温反応での寿命性能に優れたものである。

【0026】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0027】

実施例 1

α-アルミナ粉体A（アルミナ結晶平均径：1μm、平均粒子径：65μm、BET比表面積：2.2m<sup>2</sup>/g、1700℃-2hr焼成による線収縮率：15%、ナトリウム含量：16mmol/kg）89.5重量部、粒径2～20nmのシリカゾル（日産化学（株）製、スノーテックス-O）を0.5重量部（SiO<sub>2</sub>として）、チタニア粉末（和光純薬工業（株）製）を10重量部、メチルセルロース6重量部およびコーンスターチ6重量部、クルミ殻（100-170

μ) 30重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1600℃で2時間焼成してセラミック体(A)を得た。

## 【0028】

このセラミック体(A)は、シリカ含量が0.08mol/kg(セラミック体)、チタン含量が1.3mol/kg(セラミック体)であった。 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 換算合計では99.9重量%であった。

## 【0029】

## 実施例2

実施例1で用いたのと同じα-アルミナ粉体Aを93重量部、実施例1で用いたのと同じシリカゾルを1重量部( $\text{SiO}_2$ として)、チタニア粉末6重量部、メチルセルロース6重量部およびコーンスターチ6重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1500℃で2時間焼成してセラミック体(B)を得た。このセラミック体(B)は、シリカ含有が0.15mol/kg(セラミック体)、チタン含量が0.75mol/kg(セラミック体)であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 換算合計では99.9重量%であった。

## 【0030】

## 実施例3

実施例1で用いたのと同じα-アルミナ粉体Aを95重量部、実施例1で用いたのと同じシリカゾル4重量部( $\text{SiO}_2$ として)、チタニア粉末1重量部、メチルセルロース6重量部およびコーンスターチ6重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水40部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、1300℃で2時間焼成してセラミック体(C)を得た。このセラミック体(C)は、シリカ含量が0.15mol/kg(セラミック体)、チタン含量が0.13mol/kg(セラミック体)であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 換算合計では99.9重量%であった。

## 【0031】

## 比較例1

実施例 1 で用いたのと同じ  $\alpha$ -アルミナ粉体 A を 99.6 重量部、実施例 1 で用いたのと同じチタニア粉末 0.4 重量部 ( $\text{TiO}_2$  として)、メチルセルロース 6 重量部およびコーンスターチ 6 重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水 40 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成してセラミック体 (D) を得た。

【0032】

比較例 2

実施例 1 で用いたのと同じ  $\alpha$ -アルミナ粉体 A を 97.5 重量部、実施例 1 で用いたのと同じチタニア粉末 1 重量部 ( $\text{TiO}_2$  として)、カルボキシメチルセルロース ( $\text{Na}_2\text{O}$  としての含有量 8 重量%) 12 重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水 40 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 $1100^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成してセラミック体 (E) を得た。

【0033】

比較例 3

$\alpha$ -アルミナ粉体 B (アルミナ結晶平均径:  $3.0\ \mu\text{m}$ 、平均粒子径:  $100\ \mu\text{m}$ 、BET 比表面積:  $0.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 $1700^\circ\text{C}$ -2 hr 焼成による線収縮率: 13%、ナトリウム含量:  $90\ \text{mmol/kg}$ ) を 99.9 重量部、実施例 1 で用いたのと同じシリカゾルを 0.1 重量部 ( $\text{SiO}_2$  として)、メチルセルロース 6 重量部およびコーンスターチ 6 重量部をニーダに投入し、十分混合した後、さらに水 40 部を加えて十分混合した。この混合物を押出成形した後、造粒、乾燥し、 $1700^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成してセラミック体 (F) を得た。

【0034】

実施例 4

昭和 41 年 4 月 26 日初版の産業図書株式会社発行の田部浩三、竹下常一、共著による「酸塩基触媒」161 頁以降に記載されている方法に則り、担体 (A) ~ (F) について、酸強度を測定した。尚、試料は、焼成後のセラミック体を 10 倍量の純水で 30 分間煮沸洗浄し、この煮沸洗浄を 2 回繰り返した後、 $120^\circ\text{C}$  で 18 時間乾燥し、これを常温にもどしてから、 $100\sim 200$  メッシュの大きさに篩い分け、 $0.1\ \text{g}$  をサンプル瓶に秤量し、 $120^\circ\text{C}$  で 5 時間乾燥させたもの

を使用した。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

担体	酸強度 (pK a)						
	+7.2	+4.8	+4.0	+3.3	+2.0	-3.0	-5.6
(A)	++	++	++	++	+	+	-
(B)	++	++	++	++	+	+	-
(C)	++	++	++	++	+	+	-
(D)	++	-	-	-	-	-	-
(E)	++	-	-	-	-	-	-
(F)	++	-	-	-	-	-	-

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱安定性の高い、酸点を有するセラミック体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム化合物に、特定量のケイ素化合物とチタン化合物とを混合し、1000℃から2000℃の温度で焼成する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日	1991年 6月11日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名	株式会社日本触媒